

DE GC3539195 A1

MAY 1986

502/527.19

USW

<p>85-126176/20 H04 J04 CALI 08.11.84          CHEVRON RESEARCH CO *DE 3539-195-A          08.11.84-US-670462 (07.05.86) B01j-23/85 B01j-27/04 B01j-35/02          C10g-45/04 C10g-47/12          Strong, high surface area extruded hydroprocessing catalyst particles          - useful in diffusion-limited reactions and in guard reactors, have          oval cross-section with two holes          C86-053794</p>	<p>H(4-A7, 4-F2A) J(4-E4B) N(3-C, 3-D)</p>
<p>Hydroprocessing catalyst comprises the elongated extrudates,          having a cross-section which is oval with 2 holes, of a          refractory inorganic oxide support contg. element(s) chosen          from Gps. VIa and VIII, as metal, oxide or sulphide, with total          concn. 5-35% (as metal) of the support.</p>	<p>particles do not break at pressures well below that required          to pulverise them.</p> <p><b>PARTICLE SHAPE</b>          "Oval" here means 2 semicircles joined by straight lines,          an ellipse, an ellipsoid or other similar shape commonly called          "oval". The two holes can be of circular or oval cross-          section. The cross-section can pref. be inscribed within a          rectangle of width 4-10 mm and height 3-6 mm. Pref. at least          80% of the catalyst vol. is within 1 mm from an extruded          surface, and the surface/vol. ratio is 5-50/cm. The extrud-          ate is pref. provided with at least one projecting rib (see          figure), giving more open packing.</p>
<p><b>USE/ADVANTAGE</b>          The catalyst is useful in petroleum hydroprocessing or          hydrotreatment, esp. of heavy fractions, e.g. residua, and          esp. for diffusion-limited reactions. Owing to reduced          plugging of the interstices it is suitable for a guard bed.          The cross section has no sharp corners, so simplifying the          mfr. of the extrusion die, and reducing its wear. The          extrudates pack with high hollow fraction, and have high flat          plate crush strength by comparison with other shapes provid-          ed with holes in order to increase the surface/vol. ratio.          In contrast to clover-leaf catalysts (e.g. US3674680) the</p>	<p><b>POROSITY</b>          The catalyst pref. has surface area 200 m<sup>2</sup>/g and mean          pore dia. 100-700 A.U.</p> <p><b>PROCESS</b>          Hydroprocessing is pref. effected with the catalyst at          LHSV 0.05-25 (esp. 0.5-5), 200-500 (esp. 350-450)°C, 1.4-70          (esp. 4-20) MPa (of which pressure pref. at least 80% is          supplied by H<sub>2</sub>), and H<sub>2</sub>/feedstock ratio 90-900 (esp. 350-750)          DE3539195-A*</p>

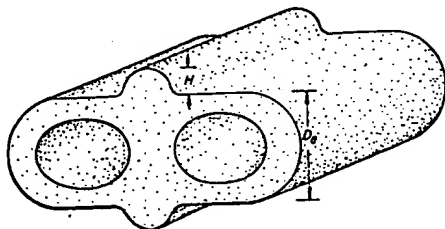
© 1986 DERWENT PUBLICATIONS LTD.

128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England

US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101

Unauthorised copying of this abstract not permitted.

N1/1. (19pp1492RKMHDwgNo. 3/3).



DE3539195-A

© 1986 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 3539 195 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 39 195.2  
㉑ Anmeldetag: 5. 11. 85  
㉒ Offenlegungstag: 7. 5. 86

㉓ Int. Cl. 4:  
**B01J 35/02**  
B 01 J 23/85  
B 01 J 27/047  
B 01 J 27/049  
C 10 G 45/04  
C 10 G 47/12

DE 3539 195 A1

㉔ Unionspriorität: ㉕ ㉖ ㉗  
08.11.84 US 670,462

㉘ Anmelder:  
Chevron Research Co., San Francisco, Calif., US

㉙ Vertreter:  
Deufel, P., Dipl.-Chem.Dipl.-Wirtsch.-Ing.Dr.rer.nat;  
Schön, A., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Hertel, W.,  
Dipl.-Phys.; Lewald, D., Dipl.-Ing.; Otto, D., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

㉚ Erfinder:  
Hung, Chi-Wen, San Rafael, Calif., US; Zakarian,  
John A., Vallejo, Calif., US

㉛ **Hydroprocessing-Katalysator bestimmter geometrischer Gestalt**

Die Erfindung betrifft Hydroprocessing- bzw. Hydrotreat-  
ment-Katalysatoren, die insbesondere für diffusionsbe-  
grenzte Reaktionen brauchbar sind. Sie umfassen Extrudate  
mit einem Querschnitt, der oval ist und zwei Löcher hierin  
aufweist.

Anwendung: Hydroprocessing von Schwerölfractionen wie  
-rückstände.

3539195

Dr. Müller-Boré und Partner » POB 260247 » D-8000 München 26

Dr. W. Müller-Boré

Dr. Paul Deufel

Dipl.-Chem., Dipl.-Wirtsch.-Ing.

Dr. Alfred Schön

Dipl.-Chem.

Werner Hertel

Dipl.-Phys.

Dietrich Lewald

Dipl.-Ing.

Dr. Ing. Dieter Otto

Dipl.-Ing.

Brit. Chartered Patent Agent

B. David P. Wetters

M.A. (Oxon) Ch. Chem. M. R. S.

C 3571 Lw/Ge

CHEVRON RESEARCH COMPANY

555 Market Street, San Francisco

Kalifornien, U S A

Hydroprocessing-Katalysator bestimmter geometrischer  
Gestalt

1. Hydroprocessing-Katalysator bestimmter geometrischer Gestalt, der längliche Extrudate eines katalytischen Materials umfaßt, dadurch gekennzeichnet, daß das katalytische Material ein feuerfestes anorganisches Oxidträgermaterial und wenigstens ein Element oder das Oxid oder Sulfid hiervon umfaßt, das gewählt ist aus den Gruppen VIa (entsprechend VIb, in der angelsächsischen Literatur häufig verwendet) und VIII des Periodensystems der Elemente, wobei das oder die Elemente in einem Anteil von 5 bis 35 Gew.-% (berechnet als das reduzierte Element) des Katalysatorträgermaterials vorhanden sind, wobei die Extrudate einen Querschnitt aufweisen, der oval ist und zwei Löcher hierin aufweist.

05.11.85

3539195

-2-

Patentanw

-Boré†

fel

l.-Wirtsch.-Ing.

hön

l

uld

er Otto

ed Patent Age

Wetters

h. Chem. M. R.

v/Ge

her

hen

n e t ,

organische

er das

aus

ichsi-

erioden-

e in

das

ls

hnitt

ufweist.

- 1 2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß der Querschnitt von einem Recht-  
eck einer Breite zwischen 4 und 10 mm und einer Tiefe  
zwischen 3 und 6 mm umschreibbar ist.
- 5 3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß wenigstens 80 % des Katalysator-  
volumens sich innerhalb 1 mm von einer extrudierten  
Oberfläche befinden.
- 10 4. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß das Oberflächen/Volumenverhält-  
nis zwischen 5 und 50 cm<sup>-1</sup> beträgt.
- 15 5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß die katalytische Oberflächen-  
erstreckung bzw. die Mantelfläche oberhalb 200 m<sup>2</sup>/g  
und der mittlere Porendurchmesser zwischen 100 und  
700 Å betragen.
- 20 6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n -  
z e i c h n e t , daß der ovale Querschnitt mit  
wenigstens einer Rippe auf diesem versehen ist.
- 25 7. Verfahren zum Hydroprocessing kohlenwasserstoff-  
haltiger Rohstoffe, wobei die Rohstoffe mit Wasser-  
stoff unter Hydroprocessing bzw. Hydrotreatment-  
bedingungen in Anwesenheit eines Katalysators behan-  
delt werden, dadurch g e k e n n z e i c h n e t ,  
30 daß der Katalysator längliche Extrudate eines kata-  
lytischen Materials umfaßt und das katalytische  
Material ein feuerfestes anorganisches Oxidträger-  
material und ein Element oder das Oxid oder Sulfid  
hiervon umfaßt, welches gewählt ist aus den Elementen  
35 der Gruppen VIA (entsprechend VIB) und VIII des  
Periodensystems der Elemente, wobei die Elemente mit  
5 bis 35 Gew.-% (berechnet als das reduzierte Element)  
des katalytischen Trägermaterials vorhanden sind

- 1 und die Extrudate einen Querschnitt aufweisen, der oval ist und zwei Löcher hierin aufweist.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroprocessingbedingungen eine stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit zwischen  $0,05$  und  $25 \text{ h}^{-1}$ , eine Temperatur zwischen  $200$  und  $500^{\circ}\text{C}$ , einen Druck zwischen  $1,4$  und  $70 \text{ MPa}$  und ein Wasserstoff/Rohstoffverhältnis zwischen  $90$  und  $900 \text{ Norm L/L}$  aufweisen.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

1

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft sogenannte Hydroprocessing-Katalysatoren bzw. Hydrobehandlungs-Katalysatoren, insbesondere Katalysatoren zur Verwendung bei Diffusionslimitierungsreaktionen bzw. diffusionsbegrenzenden Reaktionen.

10

Katalysatoren zum Hydroprocessing für Kohlenwasserstoff-Rohstoffe sind in vielen Gestalten und Größen hergestellt worden. Unter "Hydroprocessing" wird die Reaktion eines Rohstoffs mit Wasserstoff (oder einem Wasserstoff enthaltenden Gemisch), gewöhnlich in Anwesenheit eines Katalysators, verstanden. Typische Hydroprocessing-Reaktionen umfassen: Hydrodesulfurierung, Hydrodenitrifizierung und Hydrodemetallisierung und Hydrocracken; zwei oder mehrere dieser Reaktionen können gleichzeitig (im gleichen Reaktor und/oder in Anwesenheit des gleichen Katalysators) ablaufen.

20

25

Gewöhnlich wurden diese Katalysatoren in kugelförmiger oder zylindrischer Gestalt hergestellt. In den letzten Jahren jedoch wurden Gestalt und Abmessungen der Katalysatoren geändert, um größere Katalysatoraktivität und weniger schnelle Desaktivierung herbeizuführen. Dies gilt besonders, wenn Sekundärquellen, wie Residua, Schieferöl etc., hydrobehandelt werden, weil eine intensivere Hydroverarbeitung notwendig wird.

30

35

Es ist bekannt, daß eine gesteigerte Katalysatoraktivität aus verminderter Partikelgröße resultiert. Es ist aber auch bekannt, daß eine Abnahme in der Größe zu einer Zunahme im Druckabfall über das Katalysatorbett führt. Somit existiert eine minimale Partikelgröße, die brauchbarerweise unter Verwendung üblicher Formen verwendet werden kann. Die Verwendung unregelmäßiger Formen wurde in Betracht gezogen, um eine enge Packung der Katalysatorbetten auf ein Minimum zu bringen. Dies führt

- 1 jedoch im allgemeinen zu einem Verlust katalytischer  
Wirksamkeit des Bettes und hat sich in der Industrie  
nicht als günstig herausgestellt.
- 5 Verschiedene Katalysatorformen wurden so bereits vorge-  
schlagen. Die US-PS 2 408 164 (Foster) beschreibt Formen  
mit festen und hohlen Zylindern, länglichen Sternformen,  
Zylindern mit gewellten Kanten etc., und ähnliche Kata-  
lysatoren sind auch bekannt geworden durch die US-  
10 PSen 3 997 426 (Montagna et al.) und 4 441 990 (Huang).  
Die US-PS 3 966 644 (Gustafson) zeigt einen trilobalen  
Katalysator. Die US-PSen 3 674 680 und 3 764 565  
(Hoekstra und Jacobs) offenbaren verschiedenartige For-  
men, die so ausgelegt sind, daß sie Katalysatormaterial  
15 von mehr als 0,38 mm von der Katalysatoroberfläche  
entfernen können. Die US-Patentschrift 3 347 798 (Baer  
et al.) beschreibt Hohlperlenkatalysatoren, während die  
US-PS 3 957 627 (Herrington et al.) amorph ausgebildete  
Katalysatoren zum Gegenstand hat. Die US-PSen 4 116 819  
20 und 4 133 777 (Frayer et al.) offenbaren genutete zylin-  
drische Extrudate, während die US-PS 4 391 740 (Gibson)  
extrudierte Katalysatoren mit "plump ovalem" Querschnitt  
zum Gegenstand hat. Diese Patentschriften und weitere  
hier in den Unterlagen genannte sind ausdrücklich mit in  
25 die Offenbarung der vorliegenden Unterlagen aufgenommen.

30 Geschaffen werden soll eine Katalysatorform, die für das  
Erdöl-Hydroprocessing bzw. -Hydrotreatment geeignet und  
wirksam sind, insbesondere für diffusionsbegrenzte Reak-  
tionen, und sich dabei leicht herstellen lassen. Gelöst  
wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch einen Kohlen-  
wasserstoff-Hydroprocessing- bzw. Hydrotreatment-Kataly-  
sator, der aus länglichen Extrudaten eines katalytischen  
Materials besteht, wobei das katalytische Material eine  
35 feuerfeste anorganische Oxidbasis und wenigstens ein  
Element oder Oxid oder Sulfid hiervon umfaßt, gewählt  
aus den Elementen der Gruppen IVA (engl. IVb) und VIII des Peri-  
ods systems der Elemente, wobei diese Elemente mit 5 bis 35



9195

er  
ie

orge-  
Formen  
ormen,  
Kata-  
US-  
ang).  
alen

For-  
erial  
Baer  
d die  
ldete  
6 819  
ylin-  
bson)  
schnitt  
ere  
mit in  
ommen.

für das  
et und  
e Reak-  
Gelöst  
hlen-  
Kataly-  
tischen  
l eine  
ein  
ählt  
I des Peri

1 Gew.-% (berechnet als reduziertes Element) der Katalysatorbasis vorhanden sind und diese Extrudate einen Querschnitt haben, der oval mit zwei Löchern hierin ist.

5 In Weiterbildung der Erfindung befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zum Hydroprocessing bzw. Hydrotreatment kohlenwasserstoffhaltiger Rohstoffe, insbesondere von Destillationsrückständen, unter Verwendung des oben-  
genannten Katalysators.

10 Die Erfindung soll nun mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen näher erläutert werden. Diese zeigen in

Fig. 1 eine erste Ausführungsform des  
15 hohl-ovalen Katalysators nach der Erfindung, wobei die Außen- und Innenquerschnitte des Katalysators oval sind;

Fig. 2 zeigt eine alternative Ausführungsform,  
20 bei der eine der Außenflächen elliptisch ist; die Innenflächen haben kreisförmigen Querschnitt; und

Fig. 3 zeigt eine weitere Ausführungsform, bei  
25 der die Außenflächen mit Rippen ausgestattet sind, die Innenflächen von elliptischem Querschnitt sind.

### 30 Gestalt

Der Katalysator nach der Erfindung kann allgemein als Extrudat mit einem Querschnitt, der oval ist und zwei Löcher hierin aufweist, beschrieben werden. Unter "oval" ist eine Gestalt gemeint, die zwei Halbkreise umfaßt, welche durch geradlinige Segmente verbunden sind; eine Ellipse oder ein Ellipsoid oder andere ähnliche Gestalten, wie sie populär durch den Ausdruck "oval" beschrie-

35

1    ben werden, d. h. Gestalten mit zwei Bereichen relativ  
großer Krümmung getrennt durch zwei Bereiche relativ  
geringerer Krümmung, sollen hiervon ebenfalls umfaßt  
sein. Die Bereiche größerer Krümmung und/oder geringerer  
5    Krümmung brauchen nicht aus einzelnen Kurven zu beste-  
hen. Ein Rechteck mit abgerundeten Ecken würde bei-  
spielsweise ebenfalls als oval in der Bedeutung des  
Ausdrucks, wie er hier verwendet wird, bezeichnet  
werden, obwohl ein Quadrat mit abgerundeten Ecken hier-  
10    unter nicht fiele. Die Gestalt wird im allgemeinen  
jedoch nicht notwendigerweise bilateral symmetrisch um  
eine Ebene sein, die im allgemeinen senkrecht zu den  
Bereichen geringerer Krümmung nahe von deren Mittel-  
punkten ist; sie können aber auch zweiseitig symmetrisch  
15    um eine zweite Ebene senkrecht zur ersten sein und durch  
die Bereiche größerer Krümmung nahe deren Mittelpunkten  
gehen.

Die beiden Löcher können Querschnitte aufweisen, die  
20    kreisförmig oder oval sind, wie dieser Ausdruck oben  
definiert wurde. Die Löcher werden im allgemeinen in der  
Querschnittsgestalt so positioniert, daß eine maximale  
Symmetrie sich bietet, während sichergestellt wird, daß  
eine adäquate Dicke des Katalysatormaterials zwischen  
25    einem Loch und einem anderen Loch auf der Katalysator-  
oberfläche vorhanden ist, um für die notwendige Festig-  
keit zu sorgen.

Die Bereiche geringerer Krümmung können, insbesondere  
30    wenn sie flach sind, mit Rippen versehen sein,  
typischerweise mit halbkreisförmigem Querschnitt, die  
von dem oder den Bereichen auf einer oder beiden Seiten  
der Katalysatorpartikel vorstehen. Diese gegebenenfalls  
vorhandenen Rippen werden so angeordnet, daß sie nicht  
über einem Loch zu liegen kommen, vielmehr das Kataly-  
35    satormaterial zwischen den Löchern überlagern. Auf diese  
Weise erhält man eine maximale Festigkeit. Die gegebe-  
nenfalls vorhandenen Rippen begrenzen die Annäherung der

- 1 einen Partikel an die anderen und begrenzen somit eine enge Packung und den zugeordneten gesteigerten Druckabfall in einem gepackten Katalysatorbett.
- 5 Die Figuren lassen gewisse beispielsweise Katalysatorformen nach der Erfindung erkennen. Der in Fig. 1 gezeigte Katalysator hat eine äußere Querschnittsgestalt, die populärerweise als oval beschrieben wird, nämlich zwei halbkreisförmige, durch gerade Linien
- 10 verbundene Bögen. Auch die Löcher sind oval. Der Querschnitt verfügt hier über zwei Symmetrieebenen. Der Katalysator der Fig. 2 hat eine flache Oberfläche und eine elliptische Oberfläche, während die Löcher kreisförmig sind und der Querschnitt über eine Symmetrieebene
- 15 verfügt. Der Katalysator der Fig. 3 ist ähnlich dem der Fig. 1; nur ist die ovale Außenfläche mit zwei Rippen versehen, die ausgerichtet zwischen den Löchern vorgesehen sind, während die Löcher selbst elliptisch sind. Für den Fachmann ist es unter Beachtung dieser Offenbarung klar, daß andere Gestalten als die ausdrücklich
- 20 dargestellten und/oder beschriebenen im Rahmen der Offenbarung der Erfindung möglich sind. Solche Formen sind als im Schutzbereich der Erfindung liegend anzusehen.
- 25 Katalysatorformen nach der Erfindung sind frei von scharfen Ecken, seien sie nun konvex oder konkav, und zwar im weitestmöglichen Ausmaß. Dies bedeutet einen beachtlichen Vorteil hinsichtlich der leichteren Herstellung, da
- 30
- (a) die Herstellung der zum Explodieren des Katalysators verwendeten Formplatte vereinfacht wird,
- 35 (b) der Verschleiß herabgesetzt wird, der sonst insbesondere an den scharfen Ecken sich einstellt, und

- 1 (c) die Gestaltänderung des Katalysatorextrudats auf ein Minimum bringt, während die Formherstellungsplatte verschleißt.

5

#### Abmessungen

- Wie in den Figuren zu sehen, können die Katalysatorformen allgemein durch ein rechtes Parallelepipiped (ein rechteckiger Kasten) mit einer Länge  $L$ , einer Breite  $W_e$  und einer Tiefe  $D_e$  umschrieben werden, während die beiden Löcher umschrieben werden können durch  $L$ ,  $W_i$  und  $D_i$ .  $L$ , die Länge dieses Extrudats kann eingestellt werden, indem das Extrudat auf Länge, während es extrudiert wird, geschnitten wird oder sich aufgrund von natürlichem Brechen der Extrudate bei der Herstellung variieren kann.  $W_e$  liegt typischerweise in der Größenordnung zwischen 3 und 10 mm, vorzugsweise zwischen 4,5 und 8 mm, während  $D_e$  typischerweise zwischen 2,5 und 6 mm, bevorzugt zwischen 4 und 5 mm liegt. Das Verhältnis  $W_e/D_e$  beträgt typischerweise zwischen 1,2 und 4, vorzugsweise zwischen 1,4 und 3, insbesondere zwischen 1,6 und 2,2. Die Abmessungen werden unter anderem gewählt abhängig vom Vorrat des Katalysators, der für die Hydrobehandlung (Hydroprozeß) Verwendung findet.

- Ist der Katalysator mit Rippen versehen, so haben diese vorzugsweise eine Aufstandshöhe oberhalb der Oberfläche, von der sie vorstehen, als  $H$  in Fig. 3 gezeigt, von weniger als  $0,5 D_e$  und bevorzugt von  $0,15 D_e$  bis  $0,25 D_e$ . Rippen können auf einer oder beiden Seiten des Ovals vorgesehen sein.  $W_i$  und  $D_i$  werden so gewählt, daß sowohl ein adäquater Innenflächenbereich (selbstverständlich wird dies mit  $W_i$  und  $D_i$  zunehmen) und eine adäquate mechanische Festigkeit der Partikel (adäquate Dicke des Katalysatormaterials) gewährleistet wird. Beispielsweise kann eine Partikel mit  $W_e = 9$  mm und  $D_e = 4$  mm, wo die Gestalt aus halbkreisförmigen Bögen von einem Durch-

1 messer  $D_e$ , verbunden durch gerade Linien einer Länge  
( $W_e - D_e$ ) besteht, wie in Fig. 1 gezeigt, ovale Löcher mit  
5  $W_i = 3$  mm und  $D_i = 2$  mm haben, wobei wenigstens eine  
Dicke von 1 mm Katalysatormaterial zwischen und um die  
Löcher belassen wird. Zwei Löcher anzuordnen bietet  
einen größeren Zugang zum Katalysatormaterial im Innern  
der Partikel; bevorzugt wird, daß wenigstens 80 %, vor-  
zugsweise wenigstens 90 %, des Katalysatorvolumens  
innerhalb 1 mm, bevorzugter noch innerhalb 0,75 mm und  
10 insbesondere bei 0,50 mm einer extrudierten Fläche  
(außen oder innen) liegen. Fachleute auf dem Gebiet sind  
in der Lage, im Hinblick auf diese Offenbarung geeignete  
Gestalten und Abmessungen für besondere Anwendungsfälle  
und Katalysatormaterialien vorzusehen.

15

#### Hohle Fraktion

20

25

30

Die hohle Fraktion stellt die Engheit der Partikel-  
packung dar, die mit Partikeln einer gegebenen Form er-  
halten werden können. Bei einem gegebenen räumlichen  
Volumen läßt sich eine spezifische Anzahl packen. Ver-  
vielfältigt man das geometrische Volumen der Partikel  
mit der Anzahl der Partikel, so erhält man ein gesamtes  
geometrisches Partikelvolumen  $V_p$ . Ist das Volumen des  
Raums  $V_s$ , so wird ein Hohlraum  $V_v$  existieren, der tat-  
sächlich nicht von Katalysatorpartikeln eingenommen  
wird. Somit gilt  $V_s = V_p + V_v$ . Die Hohlraumfraktion E,  
die einer gegebenen Gestalt zuzuordnen ist, ergibt sich  
aus:

$$E = V_v / V_s = V_v / (V_v + V_p)$$

35

Je niedriger E, desto größer ist die zum Kontakt verfüg-  
bare Katalysatormenge, ein niedrigeres E ist jedoch ge-  
wöhnlich einem höheren Druckabfall (für sonst ähnliche  
Katalysatoren) über das Katalysatorbett zugeordnet, da  
ein kleineres Volumen vorhanden ist, durch welches das

- 1 behandelte Material strömen kann. Ein Verstopfen des Zwischenraums ist ein Problem, ein hohes E ist wünschenswert.
- 5 Die Katalysatorpartikel nach der Erfindung haben eine Leerraum- oder Hohlfraktion E zwischen dem 0,25- bis 0,60fachen, vorzugsweise zwischen dem 0,35- und 0,50fachen der oben gegebenen Abmessungen. Es ist klar, daß die Hohlfraktion größer als für Katalysatoren ohne
- 10 Löcher ist, beispielsweise den Katalysatoren nach der US-PS 4 391 740.

#### Konkavitätsindex

- 15 Ein geometrischer Festkörper ist konvex, wenn sämtliche Paare von Punkten, die innerhalb oder an der Querschnittsfläche des Festkörpers liegen, sich mit einer geraden Linie verbinden lassen, die vollständig innerhalb oder auf dieser Fläche unabhängig von irgendwelchen
- 20 Löchern, die durch die Oberfläche gehen, enthalten ist. Umgekehrt ist ein Feststoff konkav, wenn Paare von Punkten über eine gerade Linie verbunden werden können, die nicht vollständig innerhalb oder auf der Oberfläche des
- 25 Feststoffes enthalten sind. Das Volumen eines konvexen Feststoffes minimaler Größe, die notwendig ist, um einen konkaven Feststoff zu erhalten, ist größer als das Volumen dieses konkaven Feststoffs. Wenn  $V_x$  das Volumen des minimalen konvexen Feststoffs und  $V_c$  das Volumen des umschriebenen konkaven Feststoffs ist, dann wird der
- 30 Konkavitätsindex C gegeben durch den Ausdruck

$$C = V_x / V_c$$

- 35 Damit ein Feststoff konkav ist, muß C größer als 1 sein (C ist gleich 1 für einen konvexen Feststoff).

- 1 Obwohl konkave Feststoffe für Katalysatorformen vorge-  
schlagen wurden (siehe Beispiel US-PS 3 966 644), ist  
die Katalysatorgestalt nach der Erfindung konvex, wenig-  
stens innerhalb des Bereichs des Rechtecks ( $W_e \times D_e$ ).
- 5 Ist die Katalysatoroberfläche mit einer oder mehreren  
Rippen, wie Fig. 3 zeigt, versehen, so wird sie konkav;  
die Gestalt bei fehlenden Rippen wird aber konvex sein.  
Ist die Oberfläche konkav wegen der oder den Rippen, so  
ist der Konkavitätsindex vorzugsweise kleiner als 1,2,  
10 insbesondere kleiner als 1,1.

#### Oberfläche zu Volumenverhältnis

- 15 Katalysatorpartikel nach der Erfindung haben einen  
charakteristischen und geometrischen Oberflächenbereich  
und ein geometrisches Volumen (ohne Berücksichtigung des  
Einflusses der katalytischen zugeordneten Poren), die auf  
ihrer Querschnittsgestalt und Länge beruhen. Die geome-  
trische Ausdehnung sowie das geometrische Volumen lassen  
20 sich leicht von den Messungen, die den perfekten geo-  
metrischen Formen zugeordnet sind, berechnen. Zur Zeit  
verfügbare Katalysatorpartikel nähern sich diesen Formen  
an; und ihre Oberflächenausdehnungen und Volumen lassen  
25 sich aus den geometrischen Modellen abschätzen. Das Ver-  
hältnis von Oberflächenerstreckung zu Volumen,  $S/V$ , gibt  
Partikelgröße und Gestalt an.

- 30 Im allgemeinen ist ein vergrößertes Oberflächen/Volumen-  
Verhältnis höherer Aktivität zugeordnet, insbesondere  
bei einer diffusionsbegrenzten Situation; ist aber auch  
einem höheren Druckabfall (andere Variablen sonst  
gleich) zugeordnet. Für diffusionsbegrenzte Reaktionen  
(diffusion limited reactions), oben als diffusionslimi-  
35 tierte Reaktionen bezeichnet, beispielsweise ein Rück-  
stand-Hydroprocessing, ist ein hohes Flächen/Volumen-  
Verhältnis wünschenswert und, da die Wahl der Katalysa-  
torgestalt/Größe im allgemeinen durch den zulässigen

- 1 Reaktordruckabfall begrenzt ist, im allgemeinen einer hohen Hohlraumfraktion zugeordnet. Für nicht-diffusionsbegrenzte Reaktionen kann S/V geringer sein, mit einem niedrigen E für einen äquivalenten Druckabfall. Für die
- 5 Katalysatorpartikel nach der Erfindung liegt S/V vorzugsweise zwischen 5 und 50 cm<sup>-1</sup>, insbesondere zwischen 10 und 30 cm<sup>-1</sup>.

- Zusätzlich zu den geometrischen Überlegungen bezüglich
- 10 Partikelgröße und Gestalt müssen die Katalysatorpartikel auch gewisse Charakteristiken, die der katalytischen Wirkung zugeordnet sind, besitzen.

15 Katalytische Oberfläche

- Die katalytische Oberfläche (Mantelfläche) wird ausgedrückt in m<sup>2</sup>/g und kann festgelegt werden beispielsweise durch die Stickstoffabsorption (BET-Verfahren). Die
- 20 Mantelfläche sollte größer als 100 m<sup>2</sup>/g, und vorzugsweise größer als 200 m<sup>2</sup>/g und insbesondere etwa 250 bis 350 m<sup>2</sup>/g ausmachen.

25 Katalytisches Porenvolumen

- Das katalytische Porenvolumen eines Katalysators weist in sich Innenhöhlräume auf. Die Messungen werden gewöhnlich mittels der Quecksilberporosimetrie unter Verwendung von Drücken bis zu 345 mPa vorgenommen. Dieses Ver-
- 30 fahren bestimmt das Porenvolumen; die Porendurchmesser werden gewöhnlich berechnet aus der Gleichung:

$$D = 4 \times 10^4 \times P/A$$

- 35 wobei D der mittlere Porendurchmesser in Å, P das Porenvolumen in cm<sup>3</sup>/g und A die Oberflächenerstreckung (Mantelfläche) in m<sup>2</sup>/g ist.



- 1 Katalysatorpartikel nach der Erfindung können unter-  
schiedliche Mantelflächen und Porenvolumen, entsprechend  
ihrer Zusammensetzung und ihrem beabsichtigten Einsatz  
haben, verfügen jedoch typischerweise über einen mitt-  
5 leren Porendurchmesser zwischen etwa 100 und 700 Å, vor-  
zugsweise zwischen 120 und 200 Å, für die Hydrode-  
metallisierungs-Katalysatoren und etwas kleinere Werte  
für Hydrodesulfurierungs-Katalysatoren. Die Katalysato-  
ren können Makroporen haben (Poren mit einem Durchmesser  
10 von mehr als 1000 Å), falls gewünscht.

Zusätzlich zu den obengenannten Charakteristika können  
die Katalysatorpartikel gewisse Eigenschaften der Zu-  
sammensetzung, wie unten angegeben, haben.

15

#### Zusammensetzung

- Die Katalysatorpartikel umfassen typischerweise ein  
20 feuerfestes anorganisches Oxidträgermaterial, beispiels-  
weise Aluminiumoxid, Aluminiumoxid/Siliciumoxid oder  
andere feuerfeste anorganische Oxide, entweder allein  
oder im Gemisch, wie beispielsweise Magnesiumoxid,  
Titanoxid etc. Diese Trägermaterialien können faserige  
25 Tone, beispielsweise Sepiolit, Halloysit, Imogolit oder  
Attapulgit, im allgemeinen mit einem anorganischen Oxid-  
bindemittel umfassen. Abhängig von der Verwendung kann  
die Basis auch Aluminosilicate, wie Zeolite etc., ent-  
halten. Geeignete Trägerzusammensetzungen und Verfahren  
30 zu deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt und sind  
beispielsweise in den obengenannten Patenschriften auf-  
geführt.

- Die Katalysatorpartikel enthalten im allgemeinen auch  
35 katalytische Metalle, insbesondere Elemente aus der  
Gruppe VIA des Periodensystems, wie Molybdän und Wolfram  
(entsprechend der Gruppe VIB in der angelsächsischen  
Literatur) und der Gruppe VIII des Periodensystems, wie

- 1 Kobalt und Nickel. Katalytische Metalle sind typischerweise im Bereich zwischen 2 und 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 15 Gew.-%, für die Elemente der Gruppe VIa und zwischen 0 und 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-% für die Elemente der Gruppe VIII vorhanden, wo die prozentualen Anteile basieren auf dem reduzierten Metall geteilt durch das Katalysatorgesamtgewicht. Diese katalytischen Metalle liegen gewöhnlich in Form des Metalls, Oxids oder vorzugsweise des Sulfids vor. Wahl und Anteil der katalytischen Metalle hängt von der katalytischen Basis und dem katalytischen Trägermaterial und der Funktion, die der Katalysator ausführen soll, ab. Diese Metalle können den Partikeln nach irgendeiner geeigneten Technik zugegeben werden, beispielsweise durch
- 5 Cogelierung mit der Katalysatorbasislösung, Mischen mit Basis- oder Trägermaterialfeststoffen oder Imprägnieren entweder mit den Katalysatorbasisfeststoffen oder dem extrudierten Katalysatorbasis- oder Trägermaterial.
- 10
- 20 Obwohl Techniken zur Katalysatorherstellung auf dem Fachgebiet bekannt sind, wird ein Beispiel hier nur zur Verdeutlichung, ohne die Erfindung darauf zu begrenzen, gegeben. 8 ml 88%iger Ameisensäure (spezifisches Gewicht 1,2) wurden 300 ml destillierten Wassers zugegeben.
- 25 Diese Lösung wurde 500 g Kaiser-Aluminiumoxid bzw. Kaiser-Tonerde bei etwa 50 °C und etwa 50 ml/min während des Mischens zugegeben. Der Mischvorgang wird 20 min lang nach der Zugabe der Lösung insgesamt fortgesetzt. Eine zweite Lösung von 6 ml 58%igen Ammoniumhydroxids, 200 ml
- 30 destillierten Wassers und 45 ml einer Molybdänlösung (die hergestellt wurde, indem man 17,4 g Molybdäntrioxid in 17,2 ml 30%igen Ammoniumhydroxids und 26 ml destillierten Wassers löste) wurde bei etwa 60-65 °C mit 50 ml/min während des Rührvorgangs zugesetzt. Das teigartige gebildete Gemisch wurde durch eine Form einer Gestalt nach
- 35 Erfindung direkt verstreckt und auf einem Siebblech bei 120 °C 2 h lang und dann bei 200 °C 2 h lang getrocknet. Das getrocknete Extrudat wurde bei 680 °C in Wasserdampf

1 1 h lang und trockner Luft 30 min lang calciniert.

Katalysatorpartikel nach der Erfindung besitzen eine hohe Druckfestigkeit bzw. Festigkeit gegen Vermahlen, insbesondere verglichen mit anderen Katalysatoren, welche Löcher enthalten, um ihr Oberflächen/Volumen-Verhältnis zu vergrößern, wie aus der Tabelle hervorgeht, welche die Druckfestigkeiten flacher Platten (flat plate crush strengths) für verschiedene Katalysatorformen und Materialien zeigt.

Tabelle  
Flachplattendruckfestigkeit (kg/mm)

Gestalt	Ring "Wagenrad"		hohl oval	
			parallel zu $D_e$	parallel zu $W_e$
Material				
Aluminiumoxid	0,14	0,59	6,14	1,36
Faserton	0,64	1,95	6,05	1,91
makroporöse Tonerde				
(Aluminiumoxid)	<0,05	0,09	0,91	0,18

Man sieht, daß der Verschleiß oder Reibwiderstand der Katalysatorpartikel beeinflusst ist durch ihre Druck- oder Quetschfestigkeit; ein besserer Widerstand hängt im allgemeinen mit höherer Festigkeit zusammen.

Die Partikel besitzen auch hohe Integrität, insbesondere wenn die Druckkraft senkrecht zu der Linie aufgebracht wird, welche die Mitten der Löcher verbindet, wie man dies in einem gepackten Bett erwartet. Der Querschnitt der Partikel verändert sich dann nicht, bis eine Druck- oder Quetschkraft aufgebracht wird, die notwendig ist,

- 1 um die Partikel zu pulverisieren. Im Gegensatz zu  
Kleeblatt-Katalysatoren, wie in der US-PS 3 674 680  
gezeigt, bei denen die Arme bei Druckfestigkeiten  
brechen können, die erheblich unter der Druckfestig-  
5 keit liegt, die notwendig ist, um die Partikel zu  
pulverisieren, behalten die Katalysatoren nach der  
Erfindung ihre hohe Partikelintegrität.

10 Verwendungen

- Die Katalysatorpartikel nach der Erfindung sind beson-  
ders brauchbar beim Hydroprocessing bzw. beim Hydro-  
treatment (wie oben definiert) und insbesondere beim  
15 Hydroprocessing von Schwerölfractionen, wie Residua und  
bei ähnlichen diffusionsbegrenzten Reaktionen.

- Typisches Hydroprocessing, bei dem der Katalysator ver-  
wendet werden kann, umfaßt den Strom von Erdölrohstoffen  
20 über ein oder mehrere Katalysatorbetten in Anwesenheit  
von Wasserstoffgas. Die Betten können Katalysatoren ver-  
schiedener Zusammensetzungen gewünschtenfalls enthalten.  
Typische Zusammensetzungen für das Residium oder Rück-  
stand-Hydroprocessing umfassen eine stündliche Flüssig-  
keitsraumgeschwindigkeit von etwa 0,05 bis 25, vorzugs-  
25 weise 0,5 bis 5 pro Stunde; eine Temperatur zwischen 200  
und 500 °C, vorzugsweise zwischen 350 und 450 °C; einen  
Druck zwischen 1,4 und 70 mPa, vorzugsweise zwischen 4  
und 20 mPa, wobei wenigstens 60 %, vorzugsweise wenig-  
30 stens 80 % des Drucks durch den Wasserstoff geliefert  
werden; sowie ein Wasserstoff/Rohstoff-Verhältnis von 90  
bis 900 Norm L/L, vorzugsweise 350 bis 750 L/L.

- Der Katalysator ist brauchbar als Schutzbett- oder Über-  
wachungsbett-Katalysator aufgrund seiner Beständigkeit  
35 gegen Zwischenraumverstopfung.

3195

18

- Leerseite -

son-  
o-  
im  
a und

ver-  
toffen  
heit  
n ver-  
alten.  
ück-  
ssig-  
zugs-  
en 200  
einen  
en 4  
nig-  
ert  
von 90

Über-  
keit

05.11.85

- 19 -

Nummer:

Int. Cl.<sup>4</sup>:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

35 39 195

B 01 J 35/02

5. November 1985

7. Mai 1986

FIG. 1.

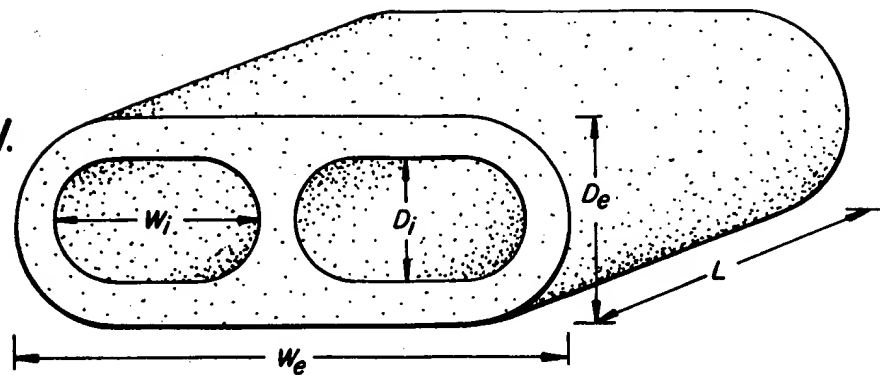


FIG. 2.

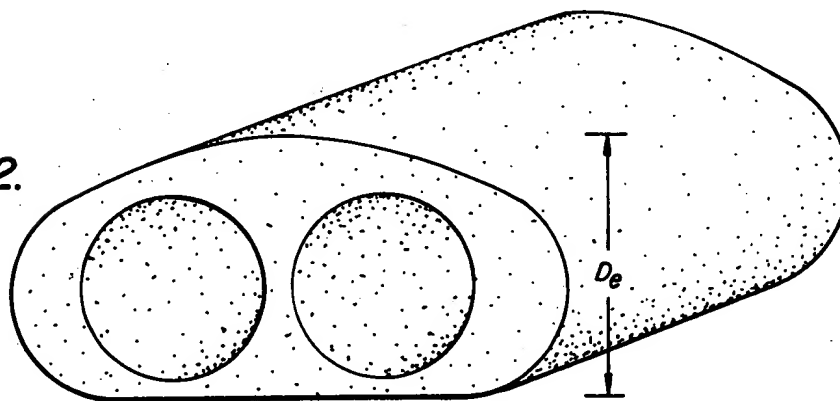


FIG. 3.

